

DOCKET NO.: 258185US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Walter TOETSCH et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02383

INTERNATIONAL FILING DATE: March 8, 2003

FOR: PROCESS FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 11 652.0	15 March 2002
Germany	102 27 995.0	22 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02383. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

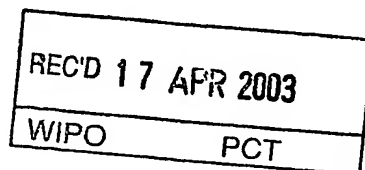
Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

20 SEP 2004

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 11 652.0

**Anmeldetag:**

15. März 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl/DE

Erstanmelder:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen

**IPC:**

C 07 C 29/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Joost

## Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen, Abtrennen des Katalysators und anschließende  
5 Hydrierung der destillativ abgetrennten Hydroformylierungsprodukte, wobei zur Entfernung von Katalysatorspuren vor der Hydrierung eine Extraktion durchgeführt wird.

Höhere Alkohole, insbesondere solche mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen, können bekanntlich durch katalytische Hydroformylierung (auch als Oxoreaktion bezeichnet) der um ein  
10 Kohlenstoffatom ärmeren Olefine und durch anschließende Hydrierung der gebildeten Aldehyde hergestellt werden. Die Alkohole können als Lösemittel oder als Vorstufe für Detergenzien oder Weichmacher genutzt werden.

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sind in der Literatur in großer Zahl bekannt.

15

In EP 562 451 und EP 0 646 563 wird die Hydroformylierung von 1- und 2-Buten enthaltenden Mischungen beschrieben, wobei in der ersten Stufe das 1-Buten in einer heterogenen Reaktion, also in einem Mehrphasensystem, gegebenenfalls unter Zusatz eines Phasentransferreagenz oder Lösungsvermittlers umgesetzt wird und in der zweiten Stufe ein  
20 homogen gelöster Katalysator zum Einsatz kommt. Gemäß EP 0 562 451 werden in beiden Stufen Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, während nach EP 0 646 563 in der ersten Stufe Rhodium- und in der zweiten Stufe Kobaltkatalysatoren verwendet werden. Nach EP 0 562 451 wird das in der ersten Stufe nicht umgesetzte Olefin, vorwiegend 2-Buten, in einer zweiten Stufe in homogener Phase und in Gegenwart von Rhodium als Katalysator  
25 hydroformyliert. In EP 0 46 563 wird diese Arbeitsweise dahingehend präzisiert, dass die in der ersten Stufe nicht umgesetzten Olefine gasförmig, zusammen mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff und durch Hydrierung entstandenem Butan, den Reaktor verlassen, d. h. es wird eine Zwischenabtrennung der Olefine durchgeführt. Das abgetrennte Gas wird, gegebenenfalls nach Komprimierung, in die zweite Hydroformylierungsstufe geführt.

30

In GB 1 387 657 wird eine zweistufige Hydroformylierung beschrieben, bei der das Reaktionsprodukt der ersten Stufe gasförmig ausgetragen wird und nach Auskondensation der

Aldehyde bzw. Alkohole das Abgas der ersten Stufe, das nicht umgesetzte Olefine enthält, zum einen Teil in die erste Stufe zurückgeführt und zum anderen Teil in einen zweiten Reaktor geleitet wird.

- 5 Eine weitere Variante einer zweistufigen Hydroformylierung ist in DE 3 232 557 beschrieben. In der ersten Stufe werden die Olefine unter Verwendung eines Kobaltkatalysators mit Umsätzen von 50-90% hydroformyliert, der Kobaltkatalysator vom Reaktionsgemisch abgetrennt und die gebildeten Aldehyde zusammen mit den nicht umgesetzten Olefinen in eine zweite Hydroformylierungsstufe eingebracht. Der hier eingesetzte ligandmodifizierte Kobaltkatalysator bewirkt nicht nur die Hydroformylierung der Olefine, sondern gleichzeitig eine Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen.

In DE 100 34 360.0 wird ein Verfahren zur mehrstufigen Kobalt- oder Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen zu Alkoholen und/oder

- 15 Aldehyden beschrieben, wobei die Olefine

- a) in einem Hydroformylierungsschritt bis zu einem Umsatz von 20 bis 98 % hydroformyliert werden,
  - b) der Katalysator aus dem so erhaltenen flüssigen Reaktorausstrag entfernt wird,
  - c) das so erhaltene flüssige Hydroformylierungsgemisch in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Olefine und Paraffine und eine Sumpffraktion, enthaltend Aldehyde und/oder Alkohole getrennt wird,
  - d) die in der Leichtsiederfraktion enthaltenden Olefine in weiteren Verfahrensstufen, umfassend die Verfahrensschritte a, b und c umgesetzt werden
- und die Sumpffractionen der Verfahrensschritte c) aller Verfahrensstufen vereinigt werden.

25 Bevorzugt wird dieses Verfahren so ausgeübt, dass der flüssige Reaktorausstrag der Hydroformylierungsschritte a) eine homogene Flüssigphase ist. Die Kobalt- oder Rhodium-Katalysatoren werden bevorzugt so eingesetzt, dass sie homogen im flüssigen Reaktorausstrag der Hydroformylierungsschritte a) gelöst sind.

30 In DE 198 42 368 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von höheren Oxo-Alkoholen aus Gemischen isomerer Olefine mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen durch zweistufige

Hydroformylierung in Gegenwart eines Kobalt- oder Rhodium-Katalysators bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck beschrieben, bei dem man das Reaktionsgemisch der ersten Hydroformylierungsstufe selektiv hydriert, das Hydrierungsgemisch in einer Destillation in rohen Alkohol und überwiegend aus Olefinen bestehende Leichtsieder trennt, diese in die  
5 zweite Hydroformylierungsstufe führt, das Reaktionsgemisch der zweiten Hydroformylierungsstufe wiederum selektiv hydriert, das Hydrierungsgemisch in einer Destillation in rohen Alkohol und Leichtsieder trennt, den rohen Alkohol durch Destillation auf reinen Alkohol aufarbeitet und zumindestens einen Teil der Leichtsieder zur Ausschleusung gesättigter Kohlenwasserstoffe abzieht.

In EP 1 057 803 A1 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen oder Olefingemischen offenlegt. Dabei wird in der ersten Reaktionsstufe das Einsatzolefin in Gegenwart eines Kobaltkatalysators zu 50 bis 90 % hydroformyliert. Nach der Abtrennung des Katalysators werden vom Reaktionsaustrag die nicht umgesetzten Olefine  
15 destillativ abgetrennt und die abgetrennten Olefine im zweiten Hydroformylierungsreaktor umgesetzt. Die Hydroformylierungsprodukte aus beiden Stufen können zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. In beiden Reaktionsstufen wird als Katalysator  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  eingesetzt, der außerhalb der Hydroformylierungsreaktoren erzeugt wird. Aus dem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung wird vor Weiterverarbeitung durch Extraktion mit  
20 einer Base der Kobaltkatalysator entfernt.

In den meisten der Literatur bekannten, kobaltkatalysierten Hydroformylierungsverfahren wird der Kobaltkatalysator nach dem Hydroformylierungsschritt oxidativ zerstört. Dies erfolgt in der Regel durch Umsetzen des Hydroformylierungsaustrags mit Luft in Gegenwart einer  
25 wässrigen Phase, wobei die so erzeugten Kobalt-II-Salze in die wässrige Phase extrahiert werden. Die organische Phase wird, ggf. nach weiteren Aufarbeitungsschritten, einer katalytischen Hydrierung zugeführt.

Es wurde festgestellt, dass die Hydrierkatalysatoren im weiteren Verlauf des Verfahrens  
30 unangemessen schnell durch Katalysatorgifte aus der Hydroformylierungsreaktion deaktiviert werden. Es wurde insbesondere bei längerem Betrieb eine Kobaltablagerung auf der Katalysatoroberfläche beobachtet. Dies deaktiviert den Katalysator.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den Kobaltgehalt der Phase, die der abschließenden Hydrierung zugeführt wird, zu senken.

Überraschender Weise konnte der Kobaltgehalt der Aldehyd haltigen Fraktion durch einen einfachen Extraktionsschritt mit einer wasserenthaltenden Flüssigkeit auf extrem geringe Restgehalte reduziert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7-25 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte

- a) Kobaltkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6-24 Kohlenstoffatomen,
  - b) Trennung des Hydroformylierungsgemisches in eine wässrige Katalysatorphase und eine organische Phase,
  - c) Destillative Auftrennung der organischen Phase in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehyd-haltige Sumpffraktion und
  - d) Hydrierung der Aldehyd-haltigen Sumpffraktion zu den aliphatischen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet,
- dass e) die organische Phase und/oder die Aldehyd-haltige Sumpffraktion mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann eine oder mehrere Verfahrensstufen, die jeweils die Schritte a), b), c), d) und e) bzw. die Schritte a), b), c) und e) mit einem gemeinsamen Verfahrensschritt d), umfassen.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren einstufig ausgeführt, so wird die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion ganz oder teilweise in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt. Bevorzugt wird die Leichtsiederfraktion nur teilweise rückgeführt, um so einen Auslass für die sich sonst anreichernde aliphatische Fraktion zu schaffen.

In einer weiteren Verfahrensvariante werden mehrere Verfahrensstufen (bevorzugt 2, 3 oder 4) durchlaufen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bzgl. jeder Verfahrensstufe und jedes Verfahrensschritts kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt werden alle Verfahrensschritte kontinuierlich durchgeführt. Es sind mehrere Verfahrensvarianten möglich.

5

#### Variante 1:

In dieser Verfahrensvariante werden mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet und die in den Schritten c) aller Reaktionsstufen abgetrennten aldehydhaltigen Sumpffraktion in einem gemeinem Schritt d) hydriert werden. In dieser Verfahrensvariante werden daher die Schritte a), b) und c) sukzessive durchlaufen und nur die Hydrierung der Aldehydfraktion d) erfolgt gemeinsam für alle Reaktionsstufen.

Das Verfahren nach Variante 1 ist als Blockschema in Fig. 1 wiedergegeben. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder Kobaltkatalysator und Wasser 4 eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird entspannt, das Entspannungsgas 7 (nicht verbrauchtes Synthesegas) wird abgezogen und das entspannte Hydroformylierungsgemisch in der ersten Katalysatorabtrennung 6 vom Katalysator 4 befreit, der, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt wird. Mit Katalysator seien hier auch Vorstufen von Katalysatoren, z. B. Kobalt(II)salzlösungen, bezeichnet. Das vom Katalysator befreite Hydroformylierungsgemisch 8 wird in einer Trennstufe 9 in eine Kohlenwasserstofffraktion 10, die überwiegend aus nicht umgesetzten Olefinen besteht, und Rohaldehyd 11 getrennt. Die Leichtsieder 10, Synthesegas 13 und eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder ein bereits gebildeter Kobaltkatalysator und Wasser 16 werden in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 eingebracht. Das Hydroformylierungsgemisch 14 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 wird wiederum entspannt, und das Entspannungsgas 17 abgezogen. Das entspannte Hydroformylierungsgemisch 14 wird in der zweiten Katalysatorabtrennung 15 vom Katalysator befreit, der wiederum, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in

den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 zurückgeführt wird (16). Das entkatalysierte Hydroformylierungsgemisch 18 kann in der Trennstufe 19 in eine Kohlenwasserstofffraktion 20, die überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, und Rohaldehyd 21 aufgetrennt werden. Gegebenenfalls kann ein Teil der Kohlenwasserstofffraktion 20 in den Reaktor 12 zurückgefahren werden. (Leitung in Fig. 1 nicht gezeichnet).

Eine weitere Ausgestaltung dieser Verfahrensvariante besteht darin, dass das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 18 ohne Auftrennung in der Trennstufe 19 zusammen mit dem Rohaldehyd 11 der Hydrierung 22 zugeführt wird (Leitung 24). Die Rohaldehyde 11 und 21 bzw. 11 und 24 werden im Hydrierreaktor 22 mit Wasserstoff zu dem Rohalkohol 23 hydriert, der optional in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden kann.

Die Extraktion der organischen Phasen ist an einer oder mehreren Stellen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich.

1. Zwischen der ersten Katalysatorabtrennung (6) und der ersten Destillation (9) in der Extraktionskolonne 24.
2. Nach der ersten Destillation (9) und der Hydrierstufe (22) in der Extraktionskolonne (26).
3. Zwischen der zweiten Katalysatorabtrennung (15) und der zweiten Destillation (19) im Extraktionsreaktor (28) und/oder
4. nach der zweiten Destillation (19) und der Hydrierstufe (22) im Extraktionsreaktor (30).

Bevorzugt wird die Extraktion e) nur einmal, direkt vor der Hydrierstufe durchgeführt.

Die Zuführung des Extraktionsmittels erfolgt durch die Leitungen (25), (27), (29) und/oder (31). Die Ableitung der so erhaltenen wässrigen, kobalthaltigen Phasen ist nicht gezeigt.

In dieser Ausführungsform der Erfindung weist jede Verfahrensstufe einen Hydroformylierungsschritt a), einen Katalysatorabtrennungsschritt b) und einen Trennschritt c) auf, mit der Maßgabe, dass der in b) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung in den Hydroformylierungsschritt c) der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt wird.



Optional kann diese Verfahrensvariante auch so durchgeführt werden, dass die letzte Verfahrensstufe keinen Trennschritt c) aufweist.

### Variante 2

- 5 In dieser Verfahrensvariante werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt c) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und der organische Austrag der Schritte b) beider Stufen in den Schritt c) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden. Hier weist jede Reaktionsstufe einen Hydroformylierungsschritt a) und einen Katalysatorabtrennungsschritt b) auf, wobei die abgetrennte Katalysatorphase in den jeweiligen Hydroformylierungsschritt zurückgeleitet wird. Die abgetrennte organische Phase wird in einem für beide Reaktionsstufen gemeinsamen Trennschritt c) in eine Leichtsiederfraktion und eine aldehydhaltigen Subfraktion getrennt. Die so erhaltene Leichtsiederfraktion wird in den Hydroformylierungsschritt a) der zweiten Reaktionsstufe, die abgetrennte Sumpffraktion in  
15 einem gemeinsamen Hydrierschritt d) geleitet.

- Das Blockschema dieser Verfahrensvariante ist in Fig. 2 dargestellt. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder  
20 Kobaltkatalysator zusammen mit Wasser 4 eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird entspannt, das Entspannungsgas 7 (nicht verbrauchtes Synthesegas) wird abgezogen und das entspannte Hydroformylierungsgemisch in der ersten Katalysatorabtrennung 6 vom Katalysator 4 befreit, der, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten  
25 Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt wird. Das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 8 wird in die Trennstufe 9 geleitet. Dort wird es zusammen mit dem entkobalteten Hydroformylierungsgemisch 18 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 in eine Trennstufe 10, die die nicht umgesetzten Olefine und inerte Paraffine enthält, und Rohaldehyd 19 getrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 10 wird,  
30 nach Ausschleusung eines Teilstroms 11 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffine) und sonstigen, nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 13 sowie einer wässrigen Lösung einer Kobaltverbindung oder einem Gemisch aus

Kobaltkatalysator und Wasser 16 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 geführt. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 14 wird entspannt, das Entspannungsgas 17 abgezogen, und das entspannte Hydroformylierungsgemisch in der zweiten Katalysatorabtrennung 15 vom Katalysator 16 befreit, der, gegebenenfalls nach  
5 Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 zurückgeführt wird. Das entkobaltete zweite Hydroformylierungsgemisch 18 wird mit dem Hydroformylierungsgemisch 8 der ersten Stufe, wie bereits erwähnt, in die Trennstufe 9 eingespeist. Der Rohaldehyd 19 wird in der Hydriereinheit 20 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 21 hydriert werden. Dieser Alkohol kann wiederum in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden.

In dieser Verfahrensvariante ist die zusätzliche Extraktion des Reaktionsschritt e) zwischen der ersten Entkobaltungsstufe (6) und der destillativen Auftrennung (9) im Reaktor (22) mit dem Zulauf (23) und/oder nach der Destillationsstufe (9) und vor der Hydrierstufe (20) im  
15 Extraktionsreaktor (24) mit dem Zulauf (25) möglich.

Die Ausschleusung der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann anstatt über den Teilstrom 11 auch durch Aufarbeitung eines Teilstroms des entkobalteten Hydroformylierungsprodukts 18 erfolgen (nicht dargestellt). Technisch ist dies zum Beispiel durch eine destillative  
20 Auftrennung dieses Teilstroms in Leichtsieder, die ausgeschleust werden, und Aldehyde, die in das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 18 oder den Rohaldehyd 19 zurückgeführt werden, realisierbar.

Diese Ausführungsform der Erfindung weist für jede Verfahrensstufe einen Hydroformylierungsschritt a) sowie einen Katalysatorabtrennungsschritt b) auf, wobei die  
25 vereinigten flüssigen Hydroformylierungsgemische, in einem gemeinsamen Destillationsschritt c) in Leichtsieder- und Sumpffraktion getrennt werden, mit der Maßgabe, dass der in den Schritten b) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung in den Hydroformylierungsschritt a) der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt wird.

### 30 Variante 3

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt c) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den

Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b) und d) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden. Hier erfolgt die Aufarbeitung der Hydroformylierungsschritte a) beider Reaktionsstufen in gemeinsamen Schritten b, c und d. In dieser Verfahrensvariante ist es nicht möglich, in den Hydroformylierungsschritten  
5 unterschiedliche Katalysatorsysteme einzusetzen.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 3 dargestellt. In den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder ein Gemisch aus Kobaltkatalysator und Teilstrom 4 eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird zusammen mit dem Hydroformylierungsgemisch 14 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 als vereinigte Hydroformylierungsausträge 15 entspannt, und das Entspannungsgas 7 (nicht verbrauchtes Synthesegas) abgezogen. In der Katalysatorabtrennung 6 werden die vereinigten Hydroformylierungsausträge vom Katalysator  
15 16 befreit und man erhält ein die gebildeten Aldehyde, Alkohole und nicht umgesetzte Olefine enthaltendes Gemisch 8. Der Katalysator 16 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge und Ergänzung durch frischen Katalysator, in die beiden Teilströme 4 und 17 unterteilt. Teilstrom 4 wird in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 und Teilstrom 17 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 zurückgeführt. Der entkobaltete  
20 Hydroformylierungsaustrag 8 wird in der Trennstufe 9 in die Kohlenwasserstofffraktion 10 und den Rohaldehyd 18 aufgetrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 10, die die nicht umgesetzten Olefine enthält, wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge 11 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder sonstigen nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 13 und wässriger Lösung einer Kobaltverbindung  
25 oder einem Gemisch aus Kobaltkatalysator und Wasser 17 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 12 eingeleitet. Der Rohaldehyd 18 wird in der Hydrierereinheit 19 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 20 hydriert werden. Dieser kann wiederum in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden.

30 In dieser Verfahrensvariante kann die Extraktion e) zwischen der Katalysatorabtrennung 6 und der destillativen Aufarbeitung 9 im Reaktor 21 mit dem Zulauf 22, und/oder zwischen der destillativen Aufarbeitung 9 und der Hydrierstufe 19 im Extraktionsreaktor 23 mit dem

Wasserzulauf 24 erfolgen. Bevorzugt wird die letztere Variante durchgeführt.

Auch bei der Variante 3 ist es möglich, die Ausschleusung von gesättigten Kohlenwasserstoffen über eine separate Aufarbeitung eines Teilstroms des Hydroformylierungsgemisches 14 durchzuführen, zum Beispiel durch destillative Abtrennung der Leichtsieder.

Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die vereinigten Reaktoraussträge aller Hydroformylierungsschritte a) nur einen Katalysatorabtrennungsschritt b) und einen Olefin-Abtrennungsschritt c) durchlaufen, mit der Maßgabe, dass der in den Verfahrensschritten b) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung aufgeteilt und die Hydroformylierungsschritte c) der einzelnen Verfahrensstufen zurückgeführt wird.

Die Extraktion e) kann in verschiedenen Stellen des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden. Es werden im folgenden zunächst die Reaktionsschritte a) – d) näher erläutert.

#### **a) Hydroformylierungsreaktion**

Die Reaktoren, in denen die Hydroformylierung durchgeführt wird, können in allen Verfahrensstufen gleich oder verschieden sein. Beispiele für einsetzbare Reaktortypen sind Blasensäulen, Schlaufenreaktoren, Strahldüsenreaktoren, Rührreaktoren und Rohrreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

Die Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen. Die Gemische können aus Olefinen gleicher, ähnlicher ( $\pm 2$ ) oder deutlich unterschiedlicher ( $> \pm 2$ ) C-Zahl bestehen. Als Olefine, die entweder in reiner Form, in einem Isomerengemisch oder in einem Gemisch mit weiteren Olefinen anderer C-Zahl als Edukt eingesetzt werden können, seien beispielsweise genannt: 1-, 2- oder 3-Hexen, 1-Hepten, lineare Heptene mit innenständiger Doppelbindung (2-Hepten, 3-Hepten usw.), Gemische linearer Heptene, 2-

oder 3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, lineare Octene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Octene, 2- oder 3-Methylhepten, 1-Nonen, lineare Nonene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Nonene, 2-, 3- oder 4-Methyloctene, 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-Decen, 2-Ethyl-1-octen, 1-Dodecen, lineare Dodecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Dodecene, 1-Tetradecen, lineare Tetradecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Tetradecene, 1-Hexadecen, lineare Hexadecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Hexadecene. Geeignete Edukte sind weiterhin u. a. das bei der Dimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Hexene (Dipropen), das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Octene (Dibuten), das bei der Trimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Nonene (Tripropen), das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Dodecene (Tetrapropen oder Tributen), das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende Hexadecen-Gemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher ( $\pm 2$ ) C-Zahl. Weiterhin können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt worden sind, eingesetzt werden. Darüber hinaus können Olefine, die durch Olefin-Metathese oder durch andere technische Prozesse hergestellt worden sind, verwendet werden. Bevorzugte Edukte sind Gemische isomerer Octene-, Nonene-, Dodecene- oder Hexadecene, d. h. Oligomere von niedrigen Olefinen, wie n-Butenen, Isobuten oder Propen. Andere ebenfalls gut geeignete Edukte sind Oligomere aus  $C_5$ -Olefinen.

Für die Oligomerisierung von Butenen zu im Wesentlichen  $C_8$ -Olefinen enthaltenden Gemischen gibt es im Prinzip drei Verfahrensvarianten. Lange bekannt ist die Oligomerisierung an sauren Katalysatoren, wobei technisch z. B. Zeolithe oder Phosphorsäure auf Trägern eingesetzt werden. Hierbei werden Isomerengemische von verzweigten Olefinen erhalten, die im Wesentlichen Dimethylhexene darstellen (WO 92/13818). Ein ebenfalls weltweit ausgeübtes Verfahren ist die Oligomerisierung mit löslichen Ni-Komplexen, bekannt als DIMERSOL-Verfahren (B. CORNILS, W. A. HERRMANN, „Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York 1996). Die dritte Verfahrensvariante ist die Oligomerisierung an Nickel-Festbett-Katalysatoren; eines

dieser Verfahren ist der OCTOL-Process (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1) Seite 31 -33).

5 Für die erfindungsgemäße Herstellung eines C<sub>9</sub>-Alkoholgemischs, das sich insbesondere für die Darstellung von Weichmachern eignet, wird bevorzugt ein C<sub>8</sub>-Olefinmisch, das aus linearen Butenen nach dem OCTOL-Prozess gewonnen worden ist, eingesetzt.

Die Hydroformylierung der Olefine erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren, bevorzugt unmodifizierte Katalysatoren wie HCo(CO)<sub>4</sub> und/oder Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> und von Wasser. Es kann sowohl vorgebildeter Katalysator oder ein Katalysatorvorläufer, wie eine Kobaltverbindung, aus der im Reaktor der eigentliche Katalysator entsteht, in den Hydroformylierungsreaktor eingespeist werden.

15 Wenn der fertige, aktive Katalysator (z. B. HCo(CO)<sub>4</sub> und/oder Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>) eingesetzt wird, wird Wasser, Olefin, Katalysator und Synthesegas dem Reaktor zugeführt. Wasser kann dabei schon vor dem Reaktor in das Olefin dispergiert werden, beispielsweise durch Verwendung eines Statikmischers. Es ist jedoch auch möglich, alle Komponenten erst im Reaktor zu vermischen.

20 Die Menge an Wasser im Hydroformylierungsreaktor kann im weiten Bereich variiert werden. Durch Einstellen des Mengenverhältnis von Wasser und Olefin und der Reaktionsparameter, beispielsweise Temperatur, kann im flüssigen Hydroformylierungsaustausch Wasser homogen gelöst oder zusätzlich dispergiert sein.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Bildung des Katalysators (HCo(CO)<sub>4</sub> und/oder Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>) im Hydroformylierungsreaktor bevorzugt. Beispielsweise wird ein solcher Prozess in DE 196 54 340 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe, wie die Kobaltsalzlösung, die organische Phase und das Synthesegas, gleichzeitig, vorzugsweise mit Hilfe einer Mischdüse, im Gleichstrom von unten in den Reaktor eingebracht.

30 Als Kobaltverbindungen werden bevorzugt Kobaltsalze wie Formiate, Acetate oder Salze von Carbonsäuren, die wasserlöslich sind, verwendet. Besonders bewährt hat sich Kobaltacetat, das als wässrige Lösung mit einem Kobalt-Gehalt von 0,5 bis 3 Massen-% vorzugsweise von

0,8 bis 1,8 Massen-%, gerechnet als Metall, eingesetzt wird. Ein weitere bevorzugte Einsatzlösung für die Herstellung des Katalysators ist die wässrige Kobaltsalzlösung, die im Entkobalter (Extraktionsschritt b) anfällt. In den eingesetzten Lösungen können auch mehr als eine Kobaltverbindung enthalten sein.

- 5 Die im Hydroformylierungsreaktor gewünschte Wassermenge kann mit der Kobaltsalzlösung eingebracht werden, deren Konzentration in weitem Bereich variiert werden kann. Es ist jedoch auch möglich, neben der Kobaltsalzlösung zusätzliches Wasser einzuspeisen.

Eine besondere Bedeutung wird bei dem kobaltkatalysierten Verfahren der Dosierung der Ausgangsstoffe in den Reaktor beigemessen. Die Dosiervorrichtung muss eine gute Phasenvermischung und die Erzeugung einer möglichst hohen Phasenaustauschfläche gewährleisten. Es ist daher vorteilhaft, den Reaktorraum der Hydroformylierungsreaktoren durch den Einbau von 1-10, vorzugsweise 2-4, senkrecht zur Fließrichtung des Reaktanden- und Produktenstromes angeordneten Lochblechen zu unterteilen. Durch die

15 Reaktorkaskadierung wird die Rückvermischung gegenüber der einfachen Blasensäule stark vermindert und das Strömungsverhalten dem eines Rohreaktors angenähert. Diese verfahrenstechnische Maßnahme hat zur Folge, dass sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität der Hydroformylierung verbessert werden.

- 20 Genaue Angaben über Hydroformylierungsschritte können in DE 199 39 491 A1 und DE 101 35 906.3 entnommen werden.

So wird gemäß DE 199 39 491 aus dem unteren Teil des Reaktors ein Teilstrom der flüssigen Mischphase (wässrige Kobaltsalzlösung/ organische Phase) abgezogen und an einer höheren

25 Stelle des Reaktors eingespeist.

Nach DE 101 35 906.3 wird im Hydroformylierungsreaktor der Stand einer wässrigen Phase konstant gehalten, wobei die Konzentration an Kobaltverbindungen (berechnet als metallisches Kobalt) in dieser wässrigen Sumpfphase im Bereich von 0,4 bis 1,7 Massen-%

30 liegt.

In den Hydroformylierungsschritten können gleiche oder unterschiedliche Bedingungen

eingestellt werden, bevorzugt sind Temperaturen von 100 bis 250 °C und Drücke von 100 bis 400 bar. Besonderes bewährt haben sich Temperaturen von 140 bis 210 °C und Synthesegas-Drücke von 200 bis 300 bar. Das Volumenverhältnis vom Kohlenmonoxid zum Wasserstoff im Synthesegas liegt im Allgemeinen zwischen 2 : 1 und 1 : 2 , insbesondere im  
5 Volumenverhältnis von 1 : 1,5. Das Synthesegas wird vorteilhaft im Überschuss, zum Beispiel bis zu dem Dreifachen der stöchiometrischen Menge, verwendet.

Bei mehrstufigen Verfahrensvarianten wird die Hydroformylierung vorteilhaft in der ersten Verfahrensstufe, in der die reaktiveren Olefine umgesetzt werden, bei Temperaturen zwischen 140 bis 195 °C, vorzugsweise bei 160 bis 185 °C durchgeführt. In dieser Verfahrensstufe werden Olefin-Umsätze zwischen 20 und 95 %, vorzugsweise zwischen 50 und 80 % angestrebt.

Im flüssigen Hydroformylierungsaustrag beträgt die Konzentration an Kobaltverbindungen  
15 (berechnet als metallisches Kobalt) 0,01 bis 0,5 Massen-%, insbesondere 0,02 bis 0,08 Massen-% (bezogen auf die Summe aus organischer und wässriger Phase).

Durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wasserzugabe ist der Wassergehalt im Eintrag des Hydroformylierungsreaktors nur schwierig zu bestimmen. Im folgenden werden daher  
20 Angaben über den Austrag des Reaktors gemacht, wobei der Wassergehalt im Reaktoraustrag gleichbedeutend mit dem Wassergehalt der flüssigen Phase während der Reaktion ist.

Die Wasserkonzentrationen in den flüssigen Hydroformylierungsausträgen können zwischen 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere zwischen 0,5 bis 5 Massen-% liegen. Die Wassergehalte  
25 der Hydroformylierungsausträge der einzelnen Stufen sind gleich oder verschieden. Bevorzugt ist das Wasser in den flüssigen Hydroformylierungsausträgen homogen gelöst.

Die Hydroformylierung wird bevorzugt im sauren Bereich, d. h. bei pH-Werten von 1 bis 7, vorzugsweise von 2,5 bis 4,5 durchgeführt.



**b) Katalysatorabtrennung**

Der Produktausträge werden nach Verlassen der Hydroformylierungsreaktoren auf 10 bis 15 bar entspannt und in die jeweiligen Extraktionsschritte b) (Entkobaltung) geleitet. Im Entkobaltungsschritt wird der Produktaustrag (flüssige organische Phase) in Gegenwart von "Prozesswasser" mit Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von 130 bis 190 °C von Kobalt-Carbonylkomplexen befreit. Die Entkobaltungsverfahren sind gut bekannt und in der Literatur ausführlich, wie z. B. von J. FALBE, in „New Syntheses with Carbon Monoxide“, Springer Verlag (1980), Berlin, Heidelberg, New York, Seite 158 ff, beschrieben.

Die Entkobaltung wird vorzugsweise in einem mit Füllkörpern, wie z.B. Raschig-Ringen, befüllten Druckbehälter, in dem möglichst hohe Phasenaustauschfläche erzeugt wird, durchgeführt. Die praktisch kobaltfreie organische Produktphase wird in einem nachgeschalteten Trennbehälter von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase, das "Prozesswasser", die das zurückextrahierte, aus der organischen Phase wiedergewonnene Kobalt in Form von Kobaltacetat/formiat enthält, wird ganz oder nach Ausschleusung eines geringen Anteils in den Oxo-Reaktor der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt und vorzugsweise als Ausgangsstoff für die in-situ Herstellung der Kobalt-Katalysatorkomplexe verwendet.

Optional kann vor der Rückführung des Prozesswassers in den Hydroformylierungsreaktor ein Teil der überschüssigen Ameisensäure entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen Teil der Ameisensäure zu zusetzen, beispielsweise katalytisch, wie in DE 100 09 207 beschrieben.

Weiterhin ist es möglich, aus der bei der Entkobaltung anfallenden Kobaltsalzlösung durch Vorcarbonylierung den eigentlichen Hydroformylierungskatalysator ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und/oder  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ) herzustellen und in den Hydroformylierungsreaktor zurückzuführen.

**c) Destillative Auftrennung**

Der organische Reaktionsaustrag, der nach dem Hydroformylierungsschritt und der Entkobaltung anfällt, enthält nicht umgesetzte Olefine, Aldehyde, Alkohole, Ameisensäureester und Hochsieder sowie Spuren an Kobaltverbindungen. Der Austrag der

Extraktion b) wird einer Stofftrennung (Schritt c) zugeführt, bei der eine Teilmenge mit den nicht umgesetzten Olefinen abgetrennt wird.

Die Abtrennung der Olefine von den Hydroformylierungsprodukten kann beispielsweise  
5 durch Destillation oder Wasserdampfdestillation erfolgen.

Optional kann im erfindungsgemäßen Verfahren das extrahierte Hydroformylierungsgemisch und wiederum optional die Sumpffraktion nach der Auftrennung mit den Hydroformylierungsprodukten Wasser enthalten.

Bei der destillativen Auftrennung des entkobalteten Hydroformylierungsgemisches liegt der Wassergehalt im Kolonnenzulauf bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Massen-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Massen-%, d. h. die Auftrennung wird mit diesem Wassergehalt durchgeführt. Gegebenenfalls wird dem feuchten entkobalteten Hydroformylierungsgemisch  
15 Wasser zugesetzt.

Das Sumpfprodukt der Auftrennung, enthaltend die Hydroformylierungsprodukte (Aldehyde, Alkohole, Formiate usw.) kann 0,01 bis 1 Massen-% Wasser, insbesondere 0,05 bis 0,5 Massen-% enthalten bzw. zugeführt bekommen.

20

Die destillative Trennung kann bei verschiedenen Drücken, vorzugsweise bei verminderten Drücken durchgeführt werden. Wird die Stofftrennung durch Wasserdampfdestillation vorgenommen, gelten für den bevorzugt eingehaltenen Wassergehalt im Sumpfprodukt die gleichen Grenzen wie bei der destillativen Trennung, nämlich 0,01 bis 1, insbesondere 0,05  
25 bis 0,5 Massen-%.

Bei der Stofftrennung hat der Kolonnenzulauf und die Fraktion mit den Hydroformylierungsprodukten (Aldehyden, Alkoholen, Formiaten, Wasser usw.) einen pH-Wert kleiner oder gleich 7.

30

Die erhaltene Leichtsiederfraktion (Kopffraktion) kann ein- oder zweiphasig sein. Ihre organische Phase enthält die nicht umgesetzten Olefine, die durch Hydrierung von Olefinen

entstandenen Paraffine, gelöstes Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an Wertprodukten. Sie wird in den Hydroformylierungsschritt der nächsten Reaktionsstufe oder gegebenenfalls der letzten Reaktionsstufe geleitet.

5 **d) Hydrierung**

Die nach Abtrennung der nicht umgesetzten Olefine enthaltene Fraktionen mit den Hydroformylierungsprodukten jeder Hydroformylierungsstufe können getrennt oder gemeinsam hydriert (Schritt d) werden.

Optional ist es möglich, das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch der letzten Stufe ohne eine Abtrennung der Olefine zu hydrieren. Schritt c) entfällt bei dieser Verfahrensvariante.

Man kann zur Hydrierung z. B. Kupfer/Nickel-, Kupfer/Chrom-, Kupfer/Chrom/Nickel-, Zink/Chrom-, Nickel/Molybdän-Katalysatoren verwenden. Die Katalysatoren können  
15 trägerfrei sein, oder die hydrieraktiven Stoffe bzw. ihre Vorläufer können auf Träger, wie beispielsweise Siliciumdioxid oder Aluminiumdioxid, aufgebracht sein.

Bevorzugte Katalysatoren, an denen die Hydroformylierungsgemische hydriert werden, enthalten, jeweils 0,3- 15 Massen-% Kupfer und Nickel sowie als Aktivatoren 0,05 - 3,5  
20 Massen-% Chrom und vorteilhaft 0,01 - 1,6 Massen-%, vorzugsweise 0,02 - 1,2 Massen-% einer Alkalikomponente auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Die Mengenangaben beziehen sich auf den noch nicht reduzierten Katalysator. Die Alkalikomponente ist optional.

25 Die Katalysatoren werden vorteilhaft in einer Form eingesetzt, in der sie einen geringen Strömungswiderstand bieten, z. B. in Form von Granalien, Pellets oder Formkörpern, wie Tabletten, Zylindern, Strangextrudate oder Ringen. Sie werden zweckmäßig vor ihrem Einsatz aktiviert, z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

30 Die Hydrierung, bevorzugt eine Flüssigphasenhydrierung, wird im Allgemeinen unter einem Gesamtdruck von 5 bis 80 bar durchgeführt, insbesondere zwischen 15 und 30 bar durchgeführt. Eine Hydrierung in der Gasphase kann auch bei niedrigeren Drücken

durchgeführt werden, mit entsprechend großen Gasvolumina. Werden mehrere Hydrierungsreaktoren eingesetzt, können die Gesamtdrücke in den einzelnen Reaktoren innerhalb der genannten Druckgrenzen gleich oder verschieden sein.

- 5 Die Reaktionstemperaturen liegen bei Hydrierung in flüssiger oder gasförmiger Phase in der Regel zwischen 120 und 220 °C, insbesondere zwischen 140 und 180 °C. Beispiele für solche Hydrierungen sind in den Patentanmeldungen DE 198 42 369 und DE 198 42 370 beschrieben.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung optional in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Das benötigte Wasser kann im Reaktorzulauf enthalten sein. Es ist jedoch auch möglich, Wasser an geeigneter Stelle in die Hydrierapparatur einzuspeisen. Bei Gasphasenhydrierung wird Wasser zweckmäßig in Form von Wasserdampf zugeführt. Ein bevorzugtes Hydrierverfahren ist die Flüssigphasenhydrierung unter Zusatz von Wasser, wie  
15 sie beispielsweise in DE 100 62 448.0 beschrieben ist.

Die Hydrierung wird bevorzugt bei einem Wassergehalt von 0,05 bis 10 Massen-%, insbesondere 0,5 bis 5 Massen-%, ganz besonders 1 bis 2,5 Massen-% durchgeführt. Der Wassergehalt wird am Hydrieraustrag bestimmt.

20

Der pH-Wert des Reaktorzulaufs bzw. des Hydrieraustrags ist bevorzugt kleiner oder gleich 7. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der pH-Wert des Wasser in mindestens einem der Schritte a), b), c) oder d) auf kleiner/gleich 7 eingestellt. Dieser Bereich gilt bevorzugt für den jeweiligen Zulauf und Ablauf des Reaktionsschritts.

25

#### e) Extraktion

Um Spuren von Kobaltverbindungen zu entfernen, ist es zweckmäßig, die der Hydrierung zugeführten Ströme, d. h. der Aldehydhaltigen Sumpffraktion getrennt oder gemeinsam einer oder mehreren zusätzlichen Extraktionen mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit zu  
30 unterwerfen.

Die Extraktionen e) können vor und/oder nach der oder den destillativen Abtrennungen c) erfolgen. Zweckmäßig erfolgt nur eine Extraktion direkt vor der Hydrierstufe.

5 Durch die Extraktion wird der Restgehalt an Kobaltverbindungen aus den organischen Phasen so weit entfernt, dass der Gehalt an Kobaltverbindungen (berechnet als Kobalt) bis auf unter 0,5 Massen-ppm, insbesondere unter 0,2 Massen-ppm, ganz besonders unter 0,1 Massen-ppm gesenkt wird. Dadurch kann der spezifische Verbrauch an Kobaltverbindungen gesenkt werden und der Rückgang der Aktivität des Hydrierkatalysators durch Ablagerung von Kobalt oder Kobaltverbindungen verringert werden, wodurch größere Standzeiten erreicht werden. Weiterhin kann während der Extraktion ein Teil der Hochsieder zu Wertprodukten (Alkoholen, Aldehyden) hydrolysiert werden, wodurch die Ausbeute des Gesamtprozesses steigt.

15 Für die Extraktion der Kobaltverbindungen aus den Aldehyd-haltigen Gemischen, die der Hydrierung zugeführt werden, können die dem Fachmann bekannten Extraktionsapparate, wie beispielsweise einfache Extraktionskolonnen, Siebbodenkolonnen, Füllkörperkolonnen oder Kolonnen mit bewegten Einbauten eingesetzt werden. Beispiele für Extraktionsapparate mit bewegten Einbauten sind u. a. der Drehscheibenextraktor und die Scheibelkolonne. Ein weiterer Apparat, der insbesondere bei hohen Durchsätzen für die Extraktion eingesetzt wird, ist der sogenannte Mischer-Abscheider-Extraktor (mixer-settler-extractor). Es können auch  
20 zwei oder mehrere Extraktoren gleicher oder unterschiedlicher Bauart miteinander kombiniert sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Extraktion der Kobaltverbindungen vorzugsweise  
25 als Gegenstromextraktion durchgeführt. Dabei wird als Extraktor vorzugsweise eine Siebboden- oder Füllkörperkolonne, ganz besonders bevorzugt eine Siebbodenkolonne, eingesetzt. Das Extraktionsmittel (Aufnehmerphase) wird als die schwerere Phase in der Nähe des oberen und die Kobalt-haltige organische Aldehyd-haltige Phase (Abgeberphase) als die leichtere Phase in der Nähe des unteren Kolonnenendes zugeführt

30

Die Aufnehmerphase wird bevorzugt im geraden Durchgang oder unter Rückführung (Kreisfahrweise) der Extraktionskolonne zugeführt. Die Kobaltkonzentration (berechnet als

Kobalt) im Extrakt (Kolonne verlassende Aufnehmerphase) liegt unter 2 Massen-%, insbesondere unter 1 Massen-%, ganz besonders unter 0,5 Massen-%. Bei Kreislauffahrweise werden dementsprechend die Kobaltkonzentrationen der Aufnehmerphase im oberen Kolonnenzulauf derart begrenzt, dass die oben genannten Kobaltwerte im Extrakt nicht  
5 überschritten werden. Das Durchsatzverhältnis (Masse/Masse) zwischen organischer Phase und frischer wässriger Phase liegt zwischen 200/1 und 5/1, vorzugsweise zwischen 100/1 und 25/1. Die Extraktionskolonne wird bevorzugt in der Weise betrieben, dass die organische Phase die dispergierte Phase ist. Dazu kann es zweckmäßig sein, spezielle Einlassvorrichtungen zu verwenden, die bewirken, dass die organische Phase in Form von kleinen Tröpfchen in die Extraktionskolonne eingebracht wird.

Die Extraktion wird bei Temperaturen zwischen 10 und 180 °C, insbesondere zwischen 15 und 110 °C, ganz besonders zwischen 40 und 90 °C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen (ca. 100 °C) wird, damit die beiden Phasen, insbesondere Wasser, in flüssiger Form vorliegen,  
15 unter Druck gearbeitet.

Neben (reinem) Wasser als Extraktionsmittel können als Wasser enthaltende Flüssigkeit für die Extraktion der Kobaltverbindungen Wasser-Säure-Gemische, vorzugsweise Mineralsäuren oder Carbonsäuren wie Ameisensäure- oder Essigsäure-Wasser-Gemische, insbesondere  
20 wässrige Ameisensäure-Gemische, verwendet werden. Die Säurekonzentration der wässrigen Lösungen liegt zwischen 0,1 und 5 Massen-%, insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 Massen-%.

Um Verluste an Aldehyden durch Oxidation zu vermeiden, wird die Extraktion bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

25 Der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit liegt bevorzugt  $\leq 7$ . Es ist ebenfalls möglich, ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, insbesondere dem herzustellenden Alkohol einzusetzen.

30 Die Extraktion e) kann, wie in den Varianten 1-3 gezeigt, an verschiedenen Stellen des Verfahrens durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Extraktion e) einmal, entweder vor oder

nach der destillativen Auftrennung c), ganz besonders bevorzugt direkt vor der Hydrierung d) durchgeführt.

Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen die Olefin-haltigen Austräge aus der destillativen  
5 Auftrennung selektiv hydriert oder dehydriert werden. Auch hier kann eine Extraktionsstufe e) vorgeschaltet werden.

Die mit Kobaltverbindungen beladenen Extrakte können an geeigneter vorgeschalteter Stellen des Verfahrens zurückgeführt werden. Beispielsweise können die Extrakte in eine oder  
10 mehrere Entkobaltungsstufen eingespeist werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Extrakte in einen oder mehreren Hydroformylierungsreaktoren einzuleiten. Weiterhin können die Extrakte sowohl in eine oder mehrere Entkobaltungsstufen als auch in einen oder mehreren Hydroformylierungsreaktoren eingebracht werden.

15 Mit der Rückführung der Extrakte können Kobalt- und Wassermengen, die mit den organischen Phasen aus vorgeschalteten Stufen ausgetragen worden sind, ausgeglichen werden. Enthalten die Extrakte mehr Wasser als in den vorgeschalteten Stufen gebraucht wird, können die Extrakte vor der Rückführung aufkonzentriert werden, beispielsweise durch Abdestillieren von Wasser.

20 Die von Spuren an Kobaltverbindungen befreiten aldehydhaltigen Fraktionen werden schließlich in eine oder mehrere Hydrierstufen geleitet.

Das Hydrierprodukt oder die Hydrierprodukte werden in einer oder mehreren Destillationen  
25 zu den reinen Alkoholen aufgearbeitet. Bei hochsiedenden Alkoholen wird die Destillation bei verminderten Druck bevorzugt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkohole können beispielsweise als Lösemittel oder als Vorstufe für Weichmacher z. B. als Phthalsäureester oder Detergenzien  
30 verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.



**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7-25 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte
  - a) Kobaltkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6-24 Kohlenstoffatomen,
  - b) Trennung des Hydroformylierungsgemisches in eine wässrige Katalysatorphase und eine organische Phase,
  - c) Destillative Auftrennung der organischen Phase in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehyd-haltige Sumpffraktion und
  - d) Hydrierung der Aldehyd-haltigen Sumpffraktion zu den aliphatischen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass e) die organische Phase und/oder die Aldehyd-haltige Sumpffraktion mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion (Schritt e) mit Wasser durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion aus Wasser, Mineralsäure, einer Carbonsäure und/oder einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wasserenthaltenden Flüssigkeit kleiner/gleich 7 ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion ganz oder teilweise in Schritt a) zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet, und die in den Schritten c) aller Reaktionsstufen abgetrennten Sumpffractionen in einem gemeinsamen Schritt d) hydriert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und der organische Austrag der Schritte b) beider Stufen in den Schritt c) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b) und d) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die destillative Auftrennung (Schritt c) als Wasserdampfdestillation durchgeführt wird.

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch mehrstufige Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen, Abtrennen des Katalysators und  
5 anschließende Hydrierung der zuvor destillativ abgetrennten Hydroformylierungsprodukte, wobei nach der Abtrennung des Katalysators und vor der Hydrierung der Aldehyde eine Extraktion durchgeführt wird.

1/3

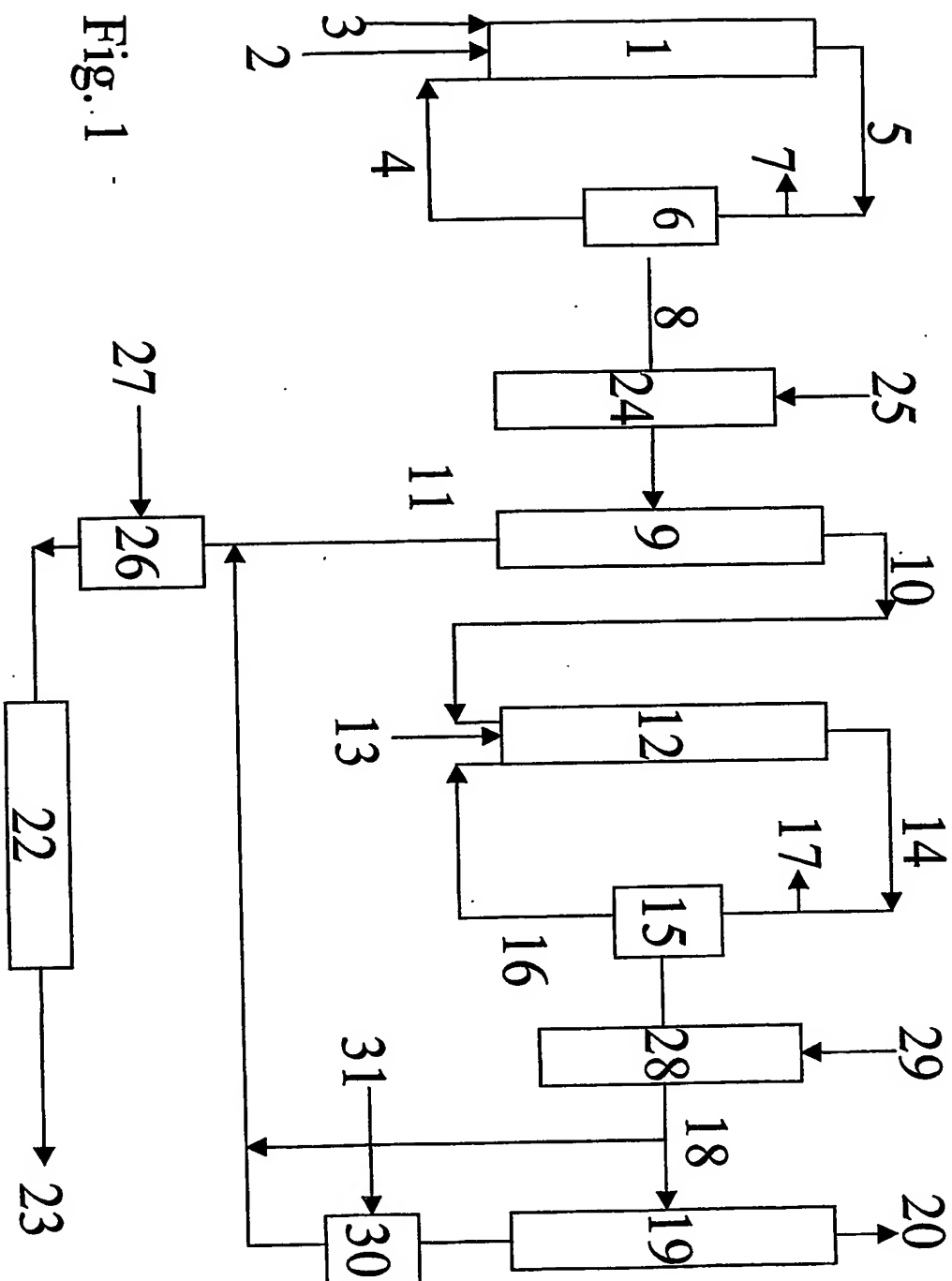


Fig. 1

1/3

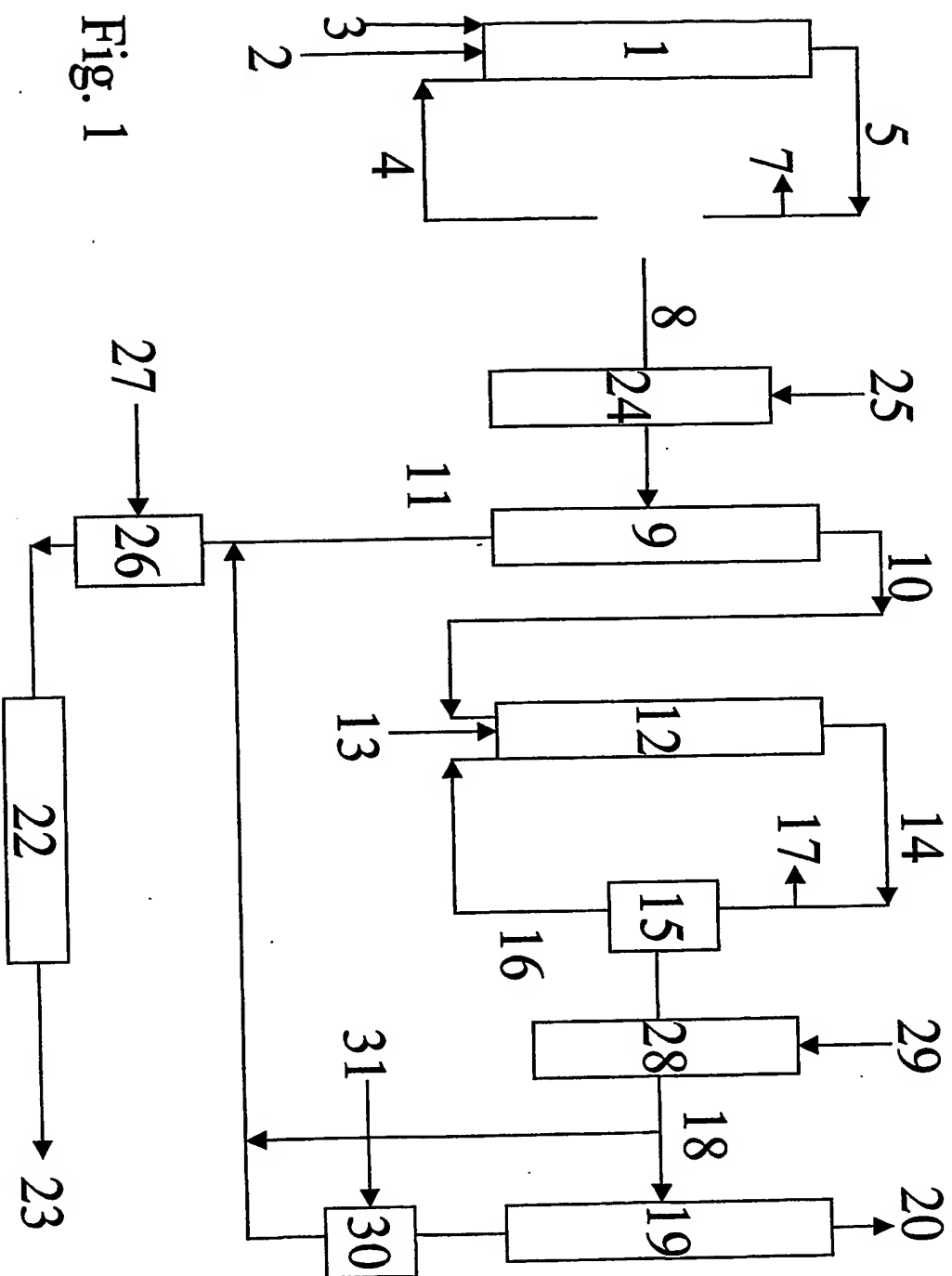


Fig. 1

2/3

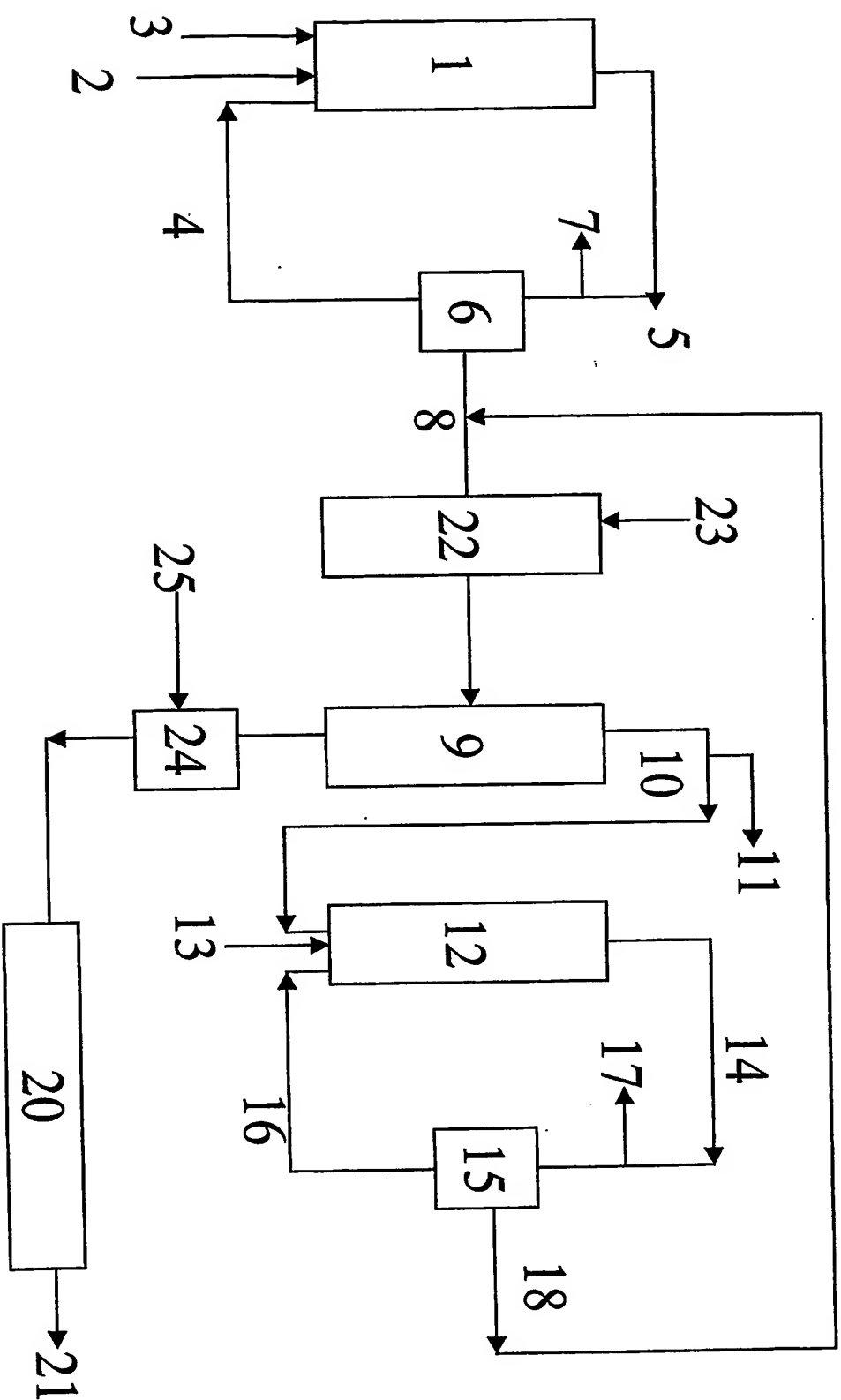


Fig. 2

3/3

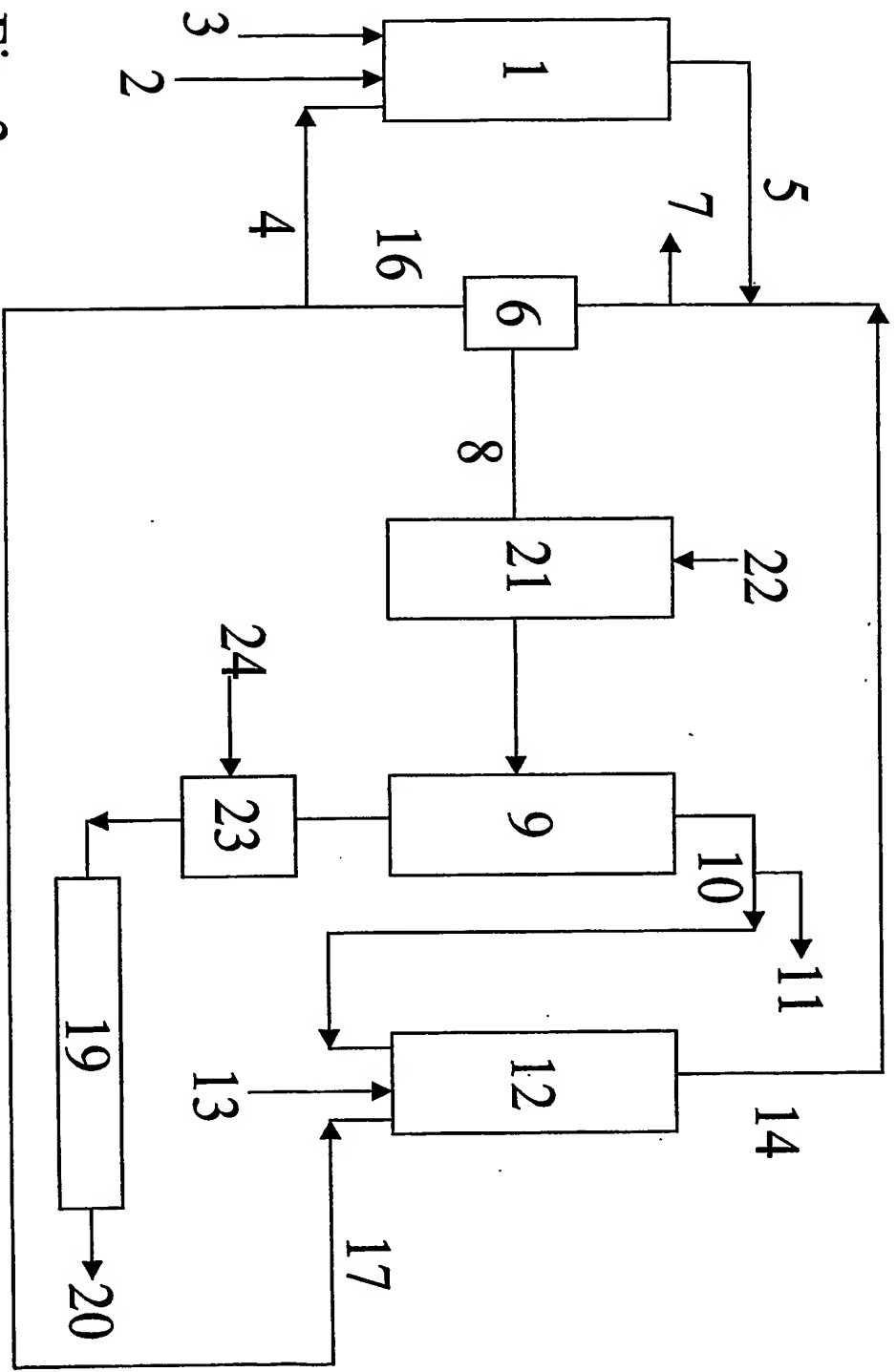


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**